

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу **ЮРК Виктории Михайловны** на тему
«Гидрохимическое осаждение высокофункциональных пленок селенида свинца селеномочевинной с использованием различных антиоксидантов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность тематики диссертационной работы

Регистрация инфракрасного излучения имеет огромное практическое значение в космической и военной технике, системах пожарной безопасности, в медицине, строительстве, для мониторинга окружающей среды, пассивного обнаружения и химической идентификации различных объектов и др. Одним из наиболее востребованных функциональных материалов, чувствительных к ИК-диапазону спектра, является селенид свинца. Для его получения применяются традиционно высокотемпературные методы синтеза, требующие использования сложного аппаратного оформления, глубокого вакуума, реагентов высокой степени чистоты. Альтернативным и перспективным считается технологически более простой и экономически выгодный метод химического осаждения из водных растворов, при этом использование селеномочевинной в качестве халькогенизатора позволяет получать полупроводниковые слои с наиболее высокими фотоэлектрическими характеристиками. Однако использование селеномочевинной сопряжено с трудностями, обусловленными ее слабой устойчивостью к окислению кислородом воздуха. Это приводит к неэффективному расходованию дорогого реагента, вхождению в состав пленок частиц окисленного коллоидного селена и, как следствие, снижению качества синтезируемых слоев и их функциональных свойств. В качестве решения этой проблемы распространенной практикой является ингибирование процесса окисления селеномочевинной путем введения в реакционную смесь дополнительных реагентов – антиоксидантов. Поскольку изучению закономерностей влияния антиоксидантов различной природы на состав, структуру, морфологию и функциональные свойства получаемых пленок селенида свинца до настоящего времени не уделялось должного внимания диссертационная работа Юрк В.М. крайне актуальна, а цели и задачи работы имеют важное научное и практическое значение.

Тот факт, что работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках Госзадания также подтверждает высокую научную значимость тематики исследования.

Обоснованность выбора методов исследования

В работе был использован широкий спектр современных экспериментальных методов, выбор которых обоснован и соответствует решаемым задачам. Тонкопленочные слои селенида свинца получены по гидрохимической технологии. Кинетические исследования гидрохимического осаждения твердой фазы PbSe изучены обратным трилонометрическим титрованием методом избыточных концентраций. Распределение

частиц селенида свинца по размерам на начальной стадии процесса определено методом динамического рассеивания света. Термоактивация свежесоздаваемых слоев селенида свинца, легированных йодом, проведена в муфельной печи в кислородсодержащей атмосфере. Для аттестации фазового состава, морфологии, шероховатости поверхности и микроструктуры исследуемых пленочных образцов был использован комплекс методов: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, элементный энергодисперсионный микроанализ. Толщина полупроводниковых слоев была определена при помощи микроинтерферометра. Функциональные свойства селенидных термообработанных материалов были изучены в ходе температурных исследований проводимости в вакууме, спектрофотометрии, измерение фотоэлектрических характеристик проведено на специальной установке при облучении фоточувствительных образцов ИК-излучением.

Достоверность полученных данных

Высокий экспериментальный уровень работы Юрк В.М., использование взаимодополняющих методов исследования, выполненных на высокоточном сертифицированном оборудовании, а также интерпретация результатов с опорой на общепринятые научные представления и концепции определяют достоверность полученных в настоящей работе результатов и их соответствие мировому уровню.

Научная новизна результатов

Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить выявленные особенности взаимодействия различных ингибиторов (Na_2SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, смеси Na_2SO_3 и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, SnCl_2) с растворами селеномочевины, определяющие специфику зарождения и роста твердой фазы PbSe , скорость протекания процесса в реакционном стакане, морфологию, элементный и фазовый состав, кристаллическую структуру тонких пленок селенида свинца. Обнаружено влияние вводимых в реакцию смесь различных антиоксидантов на термическую и оптическую ширину запрещенной зоны, а также полупроводниковые и функциональные свойства термосенсибилизированных селенидных пленок свинца, легированных йодом.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений автора сомнений не вызывают, поскольку проведено системное многоэтапное исследование: детально изучены условия устойчивости водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в присутствии ингибиторов различной природы и средообразующих агентов; определено влияние различных антиоксидантов на скорость реакции гидрохимического осаждения селенида свинца и особенности зарождения твердой фазы PbSe ; получены и аттестованы селенидные пленки; установлена взаимосвязь между условиями отжига пленок PbSe(I) , полученных при использовании различных ингибиторов, и полупроводниковыми и функциональными свойствами.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Научная значимость диссертационной работы Юрк В.М. заключается в комплексном исследовании устойчивости водных растворов селеномочевины и поиск путей их

стабилизации, одним из которых является использование антиоксидантов. Установление закономерностей между компонентным составом реакционной смеси (в частности, типом ингибитора) и морфологией, составом, структурой, свойствами селенидных пленок – является одной из фундаментальных задач материаловедения, а поиск подходящих антиоксидантов (в том числе «отсев» неудовлетворяющих требованиям) имеет важное практическое значение для оптимизации условий получения по гидрохимической технологии пленок селенидов металлов с высокими функциональными характеристиками.

Кроме того, в работе определены функциональные свойства тонких пленок селенида свинца, полученных гидрохимическим осаждением селеномочевинной при ее ингибировании различными антиоксидантами, на основании которых сформулированы рекомендации относительно возможных областей их применения. Так, селенидные слои свинца, синтезированные с использованием сульфита натрия Na_2SO_3 и его смеси с аскорбиновой кислотой $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, обладают максимальной чувствительностью при комнатной температуре, поэтому могут быть использованы при изготовлении на их основе ИК-детекторов, не требующих глубокого охлаждения. Для пленок PbSe(I) , осажденных с использованием аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и хлорида олова SnCl_2 , характерен рост фоточувствительности при глубоком охлаждении чувствительного элемента более чем в 10 раз, что делает их привлекательными материалами для ИК-детекторов, работающих в более дальнем диапазоне длин волн (> 4.5 мкм).

Наличие внутреннего единства в работе

Диссертационная работа Юрк В.М. имеет логичную внутреннюю структуру и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 184 страницах, работа содержит 13 таблиц, 34 рисунка, список литературы – 308 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований. В первой главе представлен подробный анализ литературных данных по вопросам, касающимся функциональных свойств, применения и методах синтеза пленок PbSe , а также строения, структуры и химических свойств селеномочевины. Показана склонность водных растворов селеномочевины к окислению и необходимость ингибирования этого процесса путем введения различных антиоксидантов. Во второй главе описаны объекты исследования, технология их получения и применяемые экспериментальные методики, а также методы, используемые для аттестации синтезированных образцов. Третья глава посвящена выявлению особенностей устойчивости водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в присутствии различных антиоксидантов в кислых и щелочных средах, создаваемых соответствующими нейтрализующими агентами. В четвертой главе приведены результаты исследований физико-химических закономерностей и условий синтеза пленок PbSe с использованием в составе реакционной смеси антиоксидантов различной природы. В пятой главе представлены результаты исследований влияния технологических условий процесса сенсбилизации, включающего этапы легирования осаждаемых слоев йодом и термического отжига, на состав, морфологию и структуру

пленок PbSe, полученных в присутствии различных антиоксидантов, а также установлена взаимосвязь структурных характеристик с фотоэлектрическими свойствами.

Отдельные главы между собой логически связаны, каждая глава завершается выводами. В конце диссертации представлено заключение по работе, в котором обобщены и сформулированы основные выводы по работе в целом, а также обозначены перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Полученные в работе результаты соответствуют поставленной цели и задачам.

Автореферат полностью отражает основные идеи диссертационной работы, ее содержание и выводы.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на конференциях международного и всероссийского уровней и опубликованы в 9 тезисах докладов. Юрк В.М. в соавторстве с другими исследователями опубликовано 4 статьи по тематике работы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них 3 статьи размещены в базе данных Scopus и Web of Science. На способ получения фоточувствительных пленок селенида свинца получен патент.

Тематика диссертационной работы, ее содержание, область и объекты исследования, а также экспериментальные методики полностью соответствуют научной специальности 02.00.04 – «Физическая химия», а именно: п. 4 “теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия”, п. 7 “макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация”, п. 11 “физико-химические основы процессов химической технологии” паспорта специальности.

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата

В целом, количество проделанного эксперимента, тщательность проработки исследуемой системы и уровень обобщения результатов, представляются значительными. Тем не менее, при ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Какова воспроизводимость получаемых высокочувствительных пленок селенида свинца, легированных йодом, при условии, что используемый халькогенизатор является крайне «чувствительным» к процессам окисления? Будет ли оказывать влияние на свойства пленок количество образцов, подвергающихся термосенсибилизации, а также объем камеры муфельной печи?
2. Проводились ли исследования по выявлению устойчивости селеномочевины к окислению кислородом воздуха при одновременном использовании сульфита натрия и хлорида олова, применяемых в качестве «смесового» ингибитора? С чем связано варьирование концентрации только аскорбиновой кислоты при ее совместном использовании с сульфитом натрия, содержание которого оставалось постоянным?
3. Если водные растворы селеномочевины чувствительны к кислороду воздуха, значит ли это, что и порошкообразный реагент будет также подвергаться окислению? Каким образом это может сказываться на качестве приготовленного раствора халькогенизатора и, соответственно, пленок селенидов металлов, есть ли какие-то пути ингибирования окисления сухого реагента?
4. Из текста диссертационной работы непонятно, растворы ингибиторов процессов окисления селеномочевины готовились заранее или были свежеприготовленными?

- Если верно последнее, то с чем связана такая необходимость – каждый раз готовить новый раствор антиоксиданта?
5. С чем связана выявленная зависимость влияния щелочности среды на устойчивость растворов селеномочевины в присутствии сульфита натрия (с.64): гидроксид натрия в диапазоне pH от 8 до 11 незначительно снижает устойчивость селеномочевины, в то время как использование в качестве щелочных агентов этилендиамина или водного раствора аммиака приводит к уменьшению индукционного периода окисления уже в слабощелочной среде? При этом чуть ранее в работе (с.59–60) экспериментально установлено, что способность интенсифицировать процесс окисления селеномочевины уменьшается в ряду $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ (EnH^+) за счет снижения их электрофильных свойств.
 6. Каким образом можно объяснить, что при исследовании устойчивости растворов селеномочевины в присутствии аскорбиновой кислоты уксусная кислота увеличивает индукционный период окисления до 290 мин, в то время как соляная и азотная кислоты до 80 и 97 мин, соответственно (с. 66)? Согласно ранее проведенным исследованиям (с. 62–63) действие рассмотренных анионов на процесс разложения селеномочевины коррелирует с их нуклеофильностью, которая ослабевает в ряду $\text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^-$, т.е. азотная кислота должна медленней оказывать влияние на разложение халькогенизатора.
 7. В табл.3.1. диссертационной работы (с. 67) приведены результаты экспериментальных исследований влияния средообразующих агентов на устойчивость водных растворов селеномочевины (0.05 М) в присутствии аскорбиновой кислоты, при этом сравнение оказываемого эффекта используемых кислот и щелочей на стабильность растворов халькогенизатора проводится в условиях, когда величина pH для различных нейтрализующих агентов отличается. Насколько репрезентативны результаты такого сравнения?
 8. Каким образом изменялась толщина пленок после их термоактивации?
 9. В табл. 5.1. и на рис. 5.2а (стр. 109 и 116, соответственно) приведены результаты элементного энергодисперсионного анализа образцов селенида свинца, при этом сумма всех элементов не равняется 100%. Так, для пленок, полученных с использованием аскорбиновой кислоты, сумма элементов Pb, Se и I составляет 102%.
 10. С чем связано уменьшение параметра кристаллической решетки пленок селенида свинца, полученных без введения в реакционный раствор Г-ионов, по сравнению с пленками, легированными указанным галогеном ($a = 6.1399 \text{ \AA}$ и 6.1298 \AA)?

Заключение

Вышеперечисленные замечания носят дискуссионный характер, не подвергая сомнению высокое качество полученных экспериментальных результатов, и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы Юрк В.М., которая, в целом, может быть охарактеризована как самостоятельная и законченная научно-квалификационная работа, содержащая решение актуальной задачи по выявлению физико-химических закономерностей формирования высокочувствительных пленок селенида свинца с использованием в составе реакционной смеси антиоксидантов различной природы. Работа имеет перспективы в плане практического применения для развития технологий

гидрохимического осаждения других селенидов металлов и твердых растворов на их основе с целью получения высокофункциональных полупроводниковых соединений.

Своей актуальностью, новизной, достоверностью, объемом выполненной экспериментальной работы и научной значимостью результатов диссертационная работа Юрк В.М. «Гидрохимическое осаждение высокофункциональных пленок селенида свинца селеномочевинной с использованием различных антиоксидантов» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, с изменениями от 21.04.2016 г. № 335, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Она вносит существенный вклад в развитие физической химии в части вопросов устойчивости водных растворов селеномочевины и путей их стабилизации, кинетических особенностей зарождения и формирования твердой фазы халькогенидов металлов, а ее автор, Юрк Виктория Михайловна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук по специальности
02.00.04 – физическая химия,
инженер-химик научно-исследовательского центра
Общества с ограниченной ответственностью
«ЭНВИРО-ХЕМИ ГмбХ»

Грачева Екатерина Алексеевна

09 сентября 2019

Почтовый адрес:
ООО «ЭНВИРО-ХЕМИ ГмбХ»
620026, г. Екатеринбург, ул. Белинского 86,
8 этаж, секция 7, тел. 8 (982) 63 67 63 1
E-mail: gracheva@enviro-chemie.ru

Подпись Грачевой Е.А. заверяю:
Специалист по кадрам
ООО «ЭНВИРО-ХЕМИ ГмбХ»



Меньшикова А.С.